

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Thomas SCHAEFER, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: HYDROGEN CYANIDE SYNTHESIS PROCESS



REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:


<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
GERMANY	100 34 194.2	July 13, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith.
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon
Registration No. 24,618

Kirsten A. Grueneberg, Ph.D.
Registration No. 47,297



22850



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 100 34 194.2

Anmeldetag: 13. Juli 2000

Anmelder/Inhaber: Röhm GmbH & Co KG, Darmstadt/DE
vormals: Röhm GmbH, Darmstadt/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff

IPC: C 01 C 3/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 30. März 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Ebe...

2



Zusammenfassung

Durch Optimierung der Eduktgasverhältnisse bei gleichzeitiger Erhöhung der Sauerstoffkonzentration wird eine verbesserte spezifische Reaktorleistung und eine Verbesserung der Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Ammoniak, erreicht.

„Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff“

Stand der Technik

Die Synthese von Cyanwasserstoff (Blausäure) nach dem Andruschow-Verfahren wird in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume 8, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987, Seite 161-162 beschrieben. Das Eduktgasgemisch, bestehend aus Methan bzw. einem methanhaltigen Erdgasstrom, Ammoniak und Sauerstoff, wird in einem Reaktor über Katalysatormetze geleitet und bei Temperaturen von ca. 1000 °C umgesetzt. Der notwendige Sauerstoff wird üblicherweise in Form von Luft eingesetzt. Die Katalysatormetze bestehen aus Platin oder Platinlegierungen. Die Zusammensetzung des Eduktgasgemisches entspricht etwa der Stöchiometrie der exotherm verlaufenden Bruttoreaktionsgleichung



Das abströmende Reaktionsgas enthält das Produkt HCN, nicht umgesetztes NH_3 und CH_4 sowie die wesentlichen Nebenprodukte CO , H_2 , H_2O , CO_2 und einem großen Anteil N_2 .

Das Reaktionsgas wird in einem Abhitzeessel schnell auf ca. 150 – 200 °C abgekühlt und passiert anschließend eine Waschkolonne, in der mit verdünnter Schwefelsäure das nicht umgesetzte NH_3 herausgewaschen wird und Teile des Wasserdampfes kondensiert werden. Bekannt ist auch die Absorption von NH_3 mit Natriumhydrogenphosphat-Lösung und anschließendes Recycling des Ammoniaks. In einer nachfolgenden Absorptionskolonne wird HCN in kaltem Wasser absorbiert und in einer nachgeschalteten Rektifikation mit einer Reinheit größer 99,5 Ma% dargestellt. Das im Sumpf der Kolonne anfallende, HCN-haltige Wasser wird abgekühlt und zur HCN-Absorptionskolonne zurückgeführt.

Ein breites Spektrum möglicher Ausführungen des Andrusow-Verfahrens ist in DE 549 055 beschrieben. Wie beispielhaft angegeben, arbeitet man mit einem Katalysator, der aus mehreren hintereinander angeordneten feinmaschigen Netzen aus Pt mit 10% Rhodium besteht, bei Temperaturen von ca. 980 - 1050 °C. Die HCN-Ausbeute, bezogen auf eingesetztes NH_3 , beträgt 66,1 %.

Eine Methode zur Maximierung der HCN-Ausbeute durch optimale Einstellung des Luft/Erdgas- und des Luft/Ammoniak-Verhältnisses wird in US-PS 4,128,622 beschrieben.

Neben der üblichen Betriebsweise mit Luft als Sauerstofflieferant wird in verschiedenen Schriften die Anreicherung der Luft mit Sauerstoff beschrieben. In Tabelle 1 sind einige Patentschriften mit den darin genannten Betriebsbedingungen aufgelistet.

Tabelle 1 Zusammenstellung verschiedener Patentansprüche zur Sauerstoffanreicherung

	DE 1 283 209, 1968 Società Edison	DE-AS 1 288 575, 1968 Società Edison	PCT WO 97/09273, 1997 ICI	US 5 882 618, 1999, Air Liquide
entspricht :	Pat 660 4519 NL Pat 679 440 BE <i>US 3,379,500 (kursiv)</i>	Pat 660 4697 NL Pat 679 529 BE	spezieller Reaktor	
Eduktgas- vorwärmung	—	200 - 400 °C 300 - 380 °C	200 - 400 °C weitere Temperatur- angaben für einzelne Eduktgas- ströme	
Netz-Temp.	1100 - 1200 °C	1100 - 1200 °C		1100 ± 50 °C
molares Verhältnis (O ₂ +N ₂) / CH ₄	6,5 - 1,55 4,55 - 2,80	6,0 - 1,6 4,5 - 2,6		Verhältnisse als Relation zur Fahrweise mit Luft angegeben
(O ₂ +N ₂) / NH ₃	6,8 - 2,0 4,8 - 3,65	6,0 - 2,0 4,5 - 3,0		
CH ₄ / NH ₃	1,4 - 1,05 1,3 - 1,1	1,3 - 1,0 1,25 - 1,05	1,0 - 1,5	
O ₂ / (O ₂ +N ₂)	0,245 - 0,4 0,27 - 0,317	0,245 - 0,35 0,25 - 0,30	0,3 - 1,0	

US-PS 5,882,618 beschreibt die Blausäure-Herstellung nach dem Andrussow-Verfahren unter Verwendung von mit Sauerstoff angereicherter Luft.

Um die dabei auftretenden Probleme, wie die Annäherung an die Explosionsgrenzen des Gemisches aus NH_3 , CH_4 und mit Sauerstoff angereicherter Luft und die erhöhte Temperatur des Katalysatormetzes zu umgehen, die zu Ausbeuteverlusten und verkürzten Katalysatorstandzeiten führen, werden folgende Maßnahmen vorgeschlagen:

In einem ersten Verfahrensschritt wird mit Luft als Sauerstoffquelle die Anlage angefahren. Während dieses ersten Verfahrensschritts stellt sich eine bestimmte Temperatur des Katalysatorgitters ein.

In einem zweiten Verfahrensschritt wird dann Sauerstoff zudosiert und gleichzeitig der Gehalt an Ammoniak und Methan so eingestellt, dass das Gemisch oberhalb der oberen Explosionsgrenze liegt und die Temperatur am Katalysator im Bereich von 50 K der im Schritt 1 bestimmten Referenztemperatur entspricht. Die Temperatur des Katalysatormetzes beträgt ca. 1100 °C bis 1200 °C.

Durch diese Vorgehensweise erreicht man eine sichere Fahrweise der Anlage beim Betrieb mit sauerstoffangereicherter Luft.

WO 97/09273 löst die Nachteile einer großen N_2 -Verdünnung der Reaktionsgase durch Verwendung vorerhitzter, detonationsfähiger Gemische aus Methan, Ammoniak und mit Sauerstoff angereicherter Luft bzw. reinem Sauerstoff.

Nachteile des Standes der Technik

Die bisher beschriebene Sauerstoffanreicherung des Eduktgases der HCN-Synthese nach Andrussow hat folgende Nachteile :

- Annäherung an die obere Explosionsgrenze der Eduktgas Mischung (Gefahr von Explosionen, Verpuffungen, lokale Temperaturspitzen und hierdurch Beschädigung des Katalysatornetzes)
- niedrige Ausbeute bezogen auf NH_3
- höhere Katalysatortemperatur und schnellere Desaktivierung
- max. O_2 -Anreicherung in den üblichen Andrussow-Reaktoren beträgt bis 40% O_2 in Luft
- hohe Investitions- und Wartungskosten bei Einsatz spezieller Reaktoren (WO 97/ 09273.)

Aufgabe

Die Vorteile der Anreicherung des Eduktgasstromes mit Sauerstoff sind im wesentlichen:

- Erhöhung der Produktionsleistung (kg HCN / h) in bestehenden Anlagen durch Reduzierung des Inertgasanteils

13.07.00

- Verringerung des Energiebedarfes bei der HCN-Absorption und Rektifikation

Durch Einstellung von Bedingungen und Konzentrationsverhältnissen im Eduktgas entsprechend der in den Ansprüchen beschriebenen Lösung können die Vorteile einer Sauerstoffanreicherung realisiert werden, ohne die beschriebenen Nachteile in Kauf nehmen zu müssen.

Folgende Vorteile sollen mit der erfindungsgemäßen Verfahrensverbesserung erreicht werden:

- Anreicherung des Eduktgases mit Sauerstoff bis zu einem Anreicherungsgrad von $O_2/(O_2+N_2) = 1,0$. Verbunden mit der Anreicherung ist eine Verringerung des Inertgasstromes bzw. eine Erhöhung der HCN-Konzentration im Reaktionsgas und somit eine Steigerung der Produktionsleistung bestehender Anlagen bei gleichzeitiger Reduzierung des Energiebedarfs pro t produzierter HCN (Dampf, Kühlleistung).
- Verbesserung der HCN-Ausbeute, bezogen auf eingesetztes NH_3
- Realisierung einer hohen Katalysatorleistung (HCN-Produktionsmenge pro kg Katalysatormetz)
- sicherer Betrieb des Reaktors mit einem nicht zündfähigen Eduktgasgemisch

Lösung der Aufgabe

Mit der Durchführung der nachfolgend genannten Maßnahmen werden die beschriebenen Vorteile erzielt. Insbesondere wird neben den Vorteilen der O₂-Anreicherung überraschenderweise auch eine höhere HCN-Ausbeute bezogen auf das eingesetzte NH₃ erzielt, wenn man das molare Verhältnis NH₃/(N₂+O₂) nach der unten beschriebenen Formel (s. Pkt. III) einstellt.

Maßnahmen im einzelnen:

Bei der Beschreibung der Maßnahmen wird lediglich Methan (CH₄) genannt. Unter Methan im Sinne der Erfindung wird ein Erdgasgemisch mit mindestens 88 Vol % Methan verstanden.

I. Anreicherung der Oxidationsluft mit Sauerstoff.

Der Luftvolumenstrom wird mit reinem Sauerstoff oder einem Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch gemischt. Die mit Sauerstoff angereicherte Oxidationsluft sollte ein molares Verhältnis von

$$\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{N}_2) = 0,25 - 0,40$$

besitzen. Bei Einhaltung ausreichender Dosiergenauigkeiten kann die Anreicherung bis zum vollständigen Ersatz des Luftvolumenstromes mit reinem Sauerstoff erfolgen (molares Verhältnis $\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{N}_2) = 0,25 - 1,0$).

II. Einstellung des molaren Verhältnisses CH_4/NH_3 im Eduktgasgemisch im Bereich

$$\text{CH}_4/\text{NH}_3 = 0,95 - 1,05$$

bevorzugter Bereich

$$\text{CH}_4/\text{NH}_3 = 0,98 - 1,02$$

III. Einstellung des molaren Verhältnisses $\text{NH}_3/(\text{O}_2+\text{N}_2)$ im Eduktgasgemisch

Die Einstellung des molaren Verhältnisses $\text{NH}_3/(\text{O}_2+\text{N}_2)$ erfolgt in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis $\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{N}_2)$. Die Zusammensetzung des Eduktgasgemisches liegt dabei in einem Konzentrationsband, das von den beiden Geraden

$$Y = 1,25 X - 0,12 \quad \text{und} \quad Y = 1,40 X - 0,08 \quad \text{begrenzt wird (s. Figur 1).}$$

Hierbei gilt :

Y = molares Verhältnis $\text{NH}_3/(\text{O}_2+\text{N}_2)$

X = molares Verhältnis $\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{N}_2)$

11

Ein vorteilhaftes molares Verhältnis Y folgt abhängig vom molarem Verhältnis X durch Einsetzen der Parameter m und a in die Geradengleichung $Y = mX - a$, wobei die Parameter in den folgenden Bereichen liegen:

$$m = 1,25 - 1,40 \quad \text{und} \\ a = 0,05 - 0,14$$

besonders Vorteilhaft sind die Bereiche :

$$m = 1,25 - 1,33 \quad \text{und} \\ a = 0,07 - 0,11$$

IV. Limitierung der Vorwärmung der Eduktgas Mischung auf maximal 150°C.

Beispiele

Nachfolgend beschriebene Beispiele wurden in einer Laborapparatur, bestehend aus einer Gasdosierung mit thermischen Massedurchflussreglern für die eingesetzten Eduktgase (Methan, Ammoniak, Luft, Sauerstoff), einer elektrischen Heizung zur Vorwärmung der Eduktgase, einem Reaktorteil (Innendurchmesser d_i : 25 mm) mit 6 Lagen eines Pt/Rh10 Katalysatornetzes und einem nachgeschalteten HCN-Wäscher zur Neutralisation der gebildeten HCN mit NaOH-Lösung durchgeführt.

Das Reaktionsgas wurde online in einem GC analysiert. Zur Bilanzierung der gebildeten HCN-Menge wurde zusätzlich der CN^- Gehalt im Austrag des HCN-Wäschers durch argentometrische Titration bestimmt.

Ausgehend von einer Betriebsweise entsprechend den bekannten Betriebsbedingungen mit Luft als Sauerstoffquelle wurde in einer Versuchsreihe zunehmend Luftsauerstoff durch Reinsauerstoff ersetzt und gleichzeitig bei konstantem CH_4/NH_3 -Verhältnis das molare O_2/NH_3 -Verhältnis reduziert. Alle

Versuche wurden mit einem konstanten Eduktgasvolumenstrom von 24 NI/Min durchgeführt. Tabelle 2 zeigt eine Auswahl repräsentativer Ergebnisse.

Tab. 2 Versuchsergebnisse zur O₂-Anreicherung im Eduktgas(d_i : 25 mm, Eduktgasvolumenstrom V_F : 24 NI/min, Eduktgastemp. T_F : 60 °C,)

Nr.	molares ¹⁾ Verhältnis O ₂ / (O ₂ + N ₂)	molares Verhältnis NH ₃ / (O ₂ + N ₂)	Parameter in Y = m X - a		Netz- temp. T _N °C	HCN- Konz. im Reaktions- gas %Vol%	spez. Reaktor- Leistung L _{spez} kg HCN / h / m ²	Ausbeute A _{HCN} %
	X	Y	a	m				
1	0,21 ²⁾	0,182	0,080	1,25	994	7,6	303	62,9
2	0,259	0,255	0,074	1,27	1011	9,1	380	62,4
3	0,300	0,307	0,083	1,30	1022	10,1	442	64,5
4	0,393	0,426	0,080	1,29	1032	12,0	542	65,6
5	0,516	0,590	0,097	1,33	1034	13,7	650	66,3
6	0,714	0,826	0,082	1,27	1010	14,6	750	66,8
7	1,00 ³⁾	1,185	0,075	1,26	defekt	16,7	863	68,0

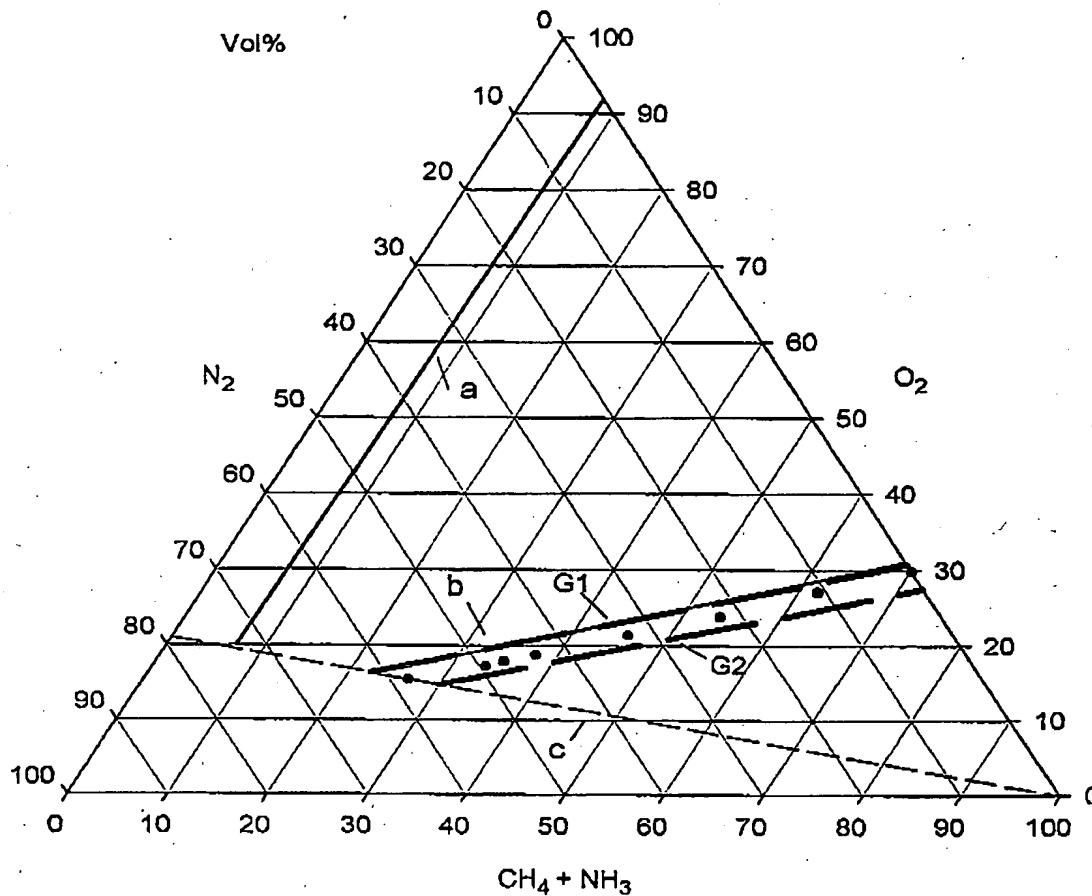
¹⁾: O₂ -Anteil im Sauerstoff-Luft-Gemisch ²⁾: nur Luftsauerstoff ³⁾: Fahrweise mit reinem Sauerstoff ohne Luft

Bei konstantem Gasvolumenstrom steigt die spezifische Reaktorleistung (Auf die Querschnittsfläche des Katalysatornetzes bezogene HCN-Produktionsmenge in kg / (h·m²)) von ca. 300 kg HCN/h/m² (Oxidationsmittel nur Luftsauerstoff) auf ca. 860 kg HCN /h/m² bei einer Fahrweise mit reinem Sauerstoff als Oxidationsmittel. Die HCN-Ausbeute bezogen auf eingesetztes Ammoniak A_{HCN,NH₃} verbessert sich von 63% auf

68%. Die HCN-Konzentration im Reaktionsgas steigt mit Abnahme des Stickstoffanteils im Eduktgas von 7,6 Vol% auf 16,7 Vol%.

Figur 1

Begrenzungsgeraden für Eduktgaszusammensetzungen



- a: untere Explosionsgrenze für $\text{NH}_3\text{-CH}_4$ -Gemisch (1 : 1)
 b: obere Explosionsgrenze für $\text{NH}_3\text{-CH}_4$ -Gemisch (1 : 1)
 c: Linie für Luft- CH_4 - NH_3 -Mischungen
 • : Betriebspunkte (Beispiele)

- G1: Begrenzungsgerade $Y = m X + a$ mit $m = 1,25$, $a = -0,12$
 G2: Begrenzungsgerade $Y = m X + a$ mit $m = 1,40$, $a = -0,08$
 Y: molares Verhältnis $\text{NH}_3/(\text{O}_2 + \text{N}_2)$
 X: molares Verhältnis $\text{O}_2/(\text{O}_2 + \text{N}_2)$

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff nach dem Andrusow-Verfahren durch Umsetzung von Methan bzw. methanhaltigem Erdgas, Ammoniak und von mit Sauerstoff angereicherte Luft oder mit Sauerstoff, an einem Katalysator bestehend aus Platin oder Platinlegierungen,

dadurch gekennzeichnet, daß

das molare Verhältnis der Eduktgaskomponenten Sauerstoff und Stickstoff die Beziehung

$$\frac{[O_2]}{[O_2 + N_2]} = 0,25 - 1,0$$

erfüllt.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß das molare Verhältnis von Erdgas und Ammoniak

$$\frac{[CH_4]}{[NH_3]} = 0,95 - 1,05$$

beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2,

dadurch gekennzeichnet,

daß das molare Verhältnis von NH_3 zu der Summe aus O_2 und N_2 folgender Beziehung gehorcht:

$$Y = m \cdot X - a,$$

wobei gilt:

$$Y = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{O}_2 + \text{N}_2]}$$

$$X = \frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_2 + \text{N}_2]}$$

$$m = 1,25 - 1,40$$

$$a = 0,05 - 0,14$$

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei gilt

$$m = 1,25 - 1,33$$

$$a = 0,07 - 0,11$$

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Eduktgasgemisch auf höchstens 150 °C vorgewärmt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5

dadurch gekennzeichnet,

daß die Volumenströme für NH₃ und CH₄ bzw. Erdgas abhängig vom molaren Verhältnis $X = O_2/(N_2+O_2)$ nach den, in den Ansprüchen 1 bis 4 angegebenen Formeln und Parametern unter Einsatz eines Prozeßleitsystems berechnet und geregelt werden.